

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-032542

(43)Date of publication of application : 12.02.1988

(51)Int.Cl. G03C 1/71
G02B 5/20
G03C 5/00

(21)Application number : 61-175158

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.07.1986

(72)Inventor : MIURA KONOE
OCHIAI TAMEICHI
MAKISHIMA HIDEO
SHINOZAKI MIKA

(54) DYEABLE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the dyeability, qualitative stability and shelf stability by using a prescribed polymer and a prescribed diazo resin.

CONSTITUTION: A polymer having repeating units represented by formula I or II and a diazo resin having repeating units represented by formula III are added to produce a photosensitive soln. used to form a layer to be dyed. The dyeability is improved, the qualitative stability and shelf stability are also improved because no natural protein is used and environmental pollution is hardly caused because a chromium compound is made unnecessary. In the formulae I-III, each of R1 and R2 is H or methyl, R3 is hydroxyl or a group contg. hydroxyl, A is O or -NH-, B is optionally substituted 1W6C alkyl, R4 is H or 1W5C lower alkyl, R5 is H, methyl or phenyl, each of R6 and R7 is H, methyl or ethoxy, n is an integer of 2W200, X+ is H+, an alkali metal cation or a quat. ammonium cation and Y- is an anion.

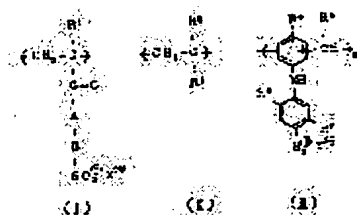


図1は、アクリル系樹脂

の構造式を示す。式中、R1、R2は水素原子またはメチル基、R3はヒドロキシル基またはヒドロキシル基を含む基、Aは酸素原子またはアミノ基、Bは置換アルキル基、R4は水素原子または低分子アルキル基、R5は水素原子、メチル基またはフェニル基、R6、R7は水素原子、メチル基またはエトキシ基、nは2から200までの整数、X+は水素イオン、アルカリ金属陽イオンまたは季アモニウム陽イオン、Y-はアニオンを示す。

図2は、ジアゾ樹脂の構造式を示す。

LEGAL STATUS .

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-32542

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月12日

G 03 C 1/71

3 0 1

7267-2H

G 02 B 5/20

1 0 1

7529-2H

G 03 C 5/00

3 3 1

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 染色可能な感光性組成物

⑯ 特 願 昭61-175158

⑰ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑱ 発 明 者 三 浦 近 衛 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 落 合 為 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 牧 島 秀 夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉑ 発 明 者 篠 崎 美 香 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

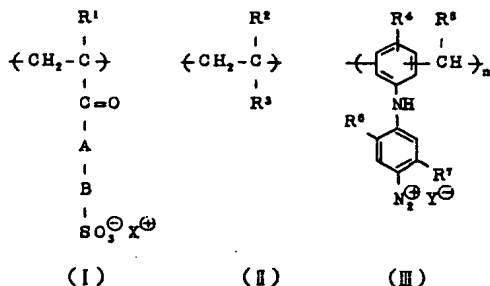
明 細 書

1 発明の名称

染色可能な感光性組成物

2 特許請求の範囲

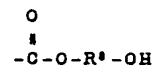
- (1) 下記式(I)及び(II)で示される繰返し単位を有する重合体と下記式(III)で示される単位を有するジアゾ樹脂を含有することを特徴とする染色可能な感光性組成物。



(I)~(III)式中、R¹、R²は水素原子又はメチル基を示し、R³は水酸基又は水酸基を含む基を示し、Aは酸素原子又は-NH-基を示し、Bは置換されていてもよいC₁~C₆のア

ルキレン基を示す。X⁺はH⁺、アルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示し、Y⁻はアニオンを示す。R⁴は水素原子、C₁~C₆の低級アルキル基又はC₁~C₆の低級アルコキシ基を、R⁵は水素原子、メチル基またはフェニル基を、R⁶、R⁷は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基を示す。nは2~200の整数である。)

- (2) 式(II)中のR³が下記式



(式中、R⁶は置換されていてもよいC₁~C₆のアルキレン基を示す。)

で示される基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は染色可能な感光性組成物に関し、さらに詳しくは固体撮像素子もしくは撮像管に搭

載する、あるいはカラーディスプレイ等を使用する有機カラーフィルターの染色性層として良好に使用し得る感光性組成物に関する。

〔従来の技術〕

カラーフィルターの製造方法としては、

① 被染色層上にパターンニングしたレジストを設け、露出している被染色層の部分を染色して染色層を形成後レジストを剝離し、その後と同様にして次の染色層を形成する。(単一の被染色層を複数の染色部分に染め分ける方法。)

② 被染色層を所定のパターンに露光し、現像した後染色して染色層を形成し、次いで、透明な耐染色性絶縁層を被覆後、その上に同様にして次の染色層を形成する。

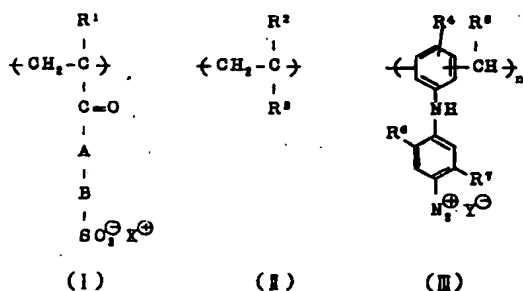
上記①の方法は、各染色部分の境界における色のにじみ等の問題があり、一般には②の方法が広く行われている。

②の方法でカラーフィルターを製造する場合、従来、被染色層として、重クロム酸塩等で感光

しないため公害面の問題も含まないことを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、次記の通りのものである。

下記式(I)及び(II)で示される繰返し単位を有する重合体と下記式(III)で示される単位を有するジアゾ樹脂を含有することを特徴とする染色可能な感光性組成物。



(I)～(III)式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は水酸基又は水酸基を含む基を示し、 A は酸素原子又は $-\text{NH}-$ 基を示し、 B は置換されていてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキレン基を

性を付与された天然タンパク質、たとえばゼラチン、グリユー、カゼイン、アルブミン等が使用されている。

また合成ポリマーとしてはアミン系の染色基を持つポリマーがいくつか提案されているが実用には至っていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来実用に供せられている被染色層として用いられる感光液は素材が天然タンパクであるためロット間バラツキが大きく品質管理上問題があり、また保存安定性も不良であつた。また、価のクロムをしているため公害面でも問題を含んでいた。

〔問題を解決するための手段〕

本発明者等は上述したような従来の被染色層の欠点を解消すべく種々検討の結果、スルホン酸基もしくはその塩を側鎖に持つ繰返し単位を有する重合体を含む感光性組成物が染色性にすぐれ、かつ合成品のため品質安定性にすぐれ、保存安定性も向上し、かつクロム化合物を使用

示す。 X^{\oplus} は H^+ 、アルカリ金属カチオン又は第Ⅱ級アンモニウムカチオンを示し、 Y^{\ominus} はアニオンを示す。 R^6 は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の低級アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の低級アルコキシ基を、 R^7 は水素原子、メチル基またはフェニル基を、 R^8 、 R^9 は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基を示す。 n は2～200の整数である。)

本発明の感光性組成物は前記式(I)及び式(II)で示される繰返し単位を有する重合体及び前記式(III)の重合単位を有するジアゾ樹脂を含有する。

繰返し単位(I)は染色性を与えるのに不可欠の要素であり、繰返し単位(II)及びジアゾ樹脂(III)は感光性を与えるのに不可欠の要素である。前記重合体は繰返し単位(I)、(II)以外に1つ以上の他の繰返し単位を含んでいても良い。かかる繰返し単位の例としてはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアセテート、スチレン、ビニルピリジン、エチレン、ゼラチン、

ゼリゲン、マレイン、ビニルクロライド等のモノマーから誘導される単位が好適に用いられる。繰返し単位(I)は3モル%以上、好ましくは5モル%以上、繰返し単位(II)は³モル%以上、好ましくは⁵モル%以上含まれているのが望ましい。

繰返し単位(I)がそれ以下であると十分な染色性が得られず、繰返し単位(II)がそれ以下であると十分な感度が得られない。

本発明に用いる前記重合体は式(I)を与えるアクリル系モノマー式(II)を与えるモノマーさらに必要であれば第3のもしくはそれ以上のモノマーをアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等のラジカル開始剤を使用し、公知の方法に従いラジカル共重合することによつて容易に得ることが出来る。

本発明に用いる前記式(I)、(II)を有する重合体は30℃での固有粘度が通常0.05~3dl/g、好ましくは0.1~2.0dl/gのものが用いられる。

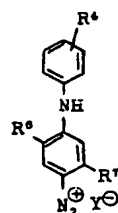
3~50部、好ましくは5~30部が用いられる。

ジアゾ樹脂のアニオン Y^{\ominus} としてはハロゲンアニオン、 BF_4^{\ominus} 、 PF_6^{\ominus} 、有機スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、 $H_2SO_4^{\ominus}$ 、 $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ 、 $\frac{1}{2}ZnO_4^{2-}$ 、リン酸アニオン、リン酸水素アニオン等が好適に用いられる。

通常は上記重合体及びジアゾ樹脂(III)双方を溶かすような溶媒、たとえばエチレングリコール等のアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン、水等の極性溶媒が好適に用いられる。

感光液そのものは、通常ジアゾ樹脂のため可視領域に吸収を持っているが、スピンコーティング、キャストイング、ディップ法などで基板上に薄膜を作り、可視光、紫外光等で露光を行えばジアゾ樹脂は分解し実用レベルの透明性が確保出来る。

前記式(III)で示される単位を有するジアゾ樹脂はジアゾニウムジフェニルアミン、もしくは下式で示される置換ジアゾニウムジフェニルアミンと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドのアルデヒドを酸性触媒の存在下、重縮合させる公知の方法で容易に合成される。重合度nは2~200であり、好ましくは2~50のものが使用される。



R^4 は水素原子、 $C_1 \sim C_8$ の低級アルキル基又は $C_1 \sim C_8$ の低級アルコキシ基を、 R^5 、 R^7 は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基を示す。

繰返し単位(I)、(II)を含む重合体とジアゾ樹脂(III)の比率は該重合体100部に対し通常

現像液としては前述した溶媒の1つもしくはその中から選ばれる任意の混合溶媒にて現像される。

本発明の感光性組成物は水溶性染料特にカチオン染料により好適に染色することが出来る。

以下本発明の感光性組成物を用いたカラーフィルターの一例につき図面を用いて更に詳細に説明する。

第1図(a)~(d)は直付型カラーフィルターの製造工程の一例を示す説明図である。

図中1はシリコンウエハー、2は光検知部、3は保護膜、4は平坦化層、5は被染色層、6はマスク、7は耐染色性絶縁層、8はボンディングパッド、9は被染色層、10は表面層、をそれぞれ示す。

直付型カラーフィルターの場合は固体撮像素子面上に直接カラーフィルターが設けられるものであり、その基体となる固体撮像素子は例えば第1図(a)に示すようなシリコンウエハーに光検知部2が設けられ、その上面にリンガラス、

石英等の保護膜3が設けられた構造とされている。固体撮像素子にはその他、走査線、遮光膜等が設けられているが、図面には省略した。

本発明のカラーフィルターは上述のような固体撮像素子の上面に形成するもののほかに液晶カラーディスプレイ等にも使用出来るが、ここでは固体撮像素子に適用する場合について工程順に説明する。

まず固体撮像素子の保護膜3の上に0.2～2.0μ程度の厚さに平坦化層4を被覆する。この平坦化層は耐染色性があり、透明で染色層と充分な接着性を有し感光性を持つものなら何でも良いが後述する耐染色性絶縁層7と同じものを使用すると便利である。この層によつて光検知部の表面が平坦化され、被染色層5、耐染色性絶縁層7等の形成が容易となり、また被染色層5の厚みむら等に基づく色のヒズミ等が軽減される。次いでこの平坦化層4上に所定のボンディングパッド8等を加工する(第1図(b))。

この平坦化層4の材質、ボンディングパッド

組成物であれば何でも良いが、たとえば我々が先述した感光性組成物(特開昭60-21044)等が好適に用いられる(第1図(b))。平坦化層4に本感光性組成物を使用した場合も同様の操作でボンディング・パッド8等の加工がなされた透明な平坦化層4を得ることが出来る。

次いで、該耐染色性絶縁層7上に、前述と同様にして被染色層を構成するため本発明の感光性物質を塗布し、露光、現像して所定のパターンの被染色層部分を形成する。そして、所定の分光特性を有する第2色目の染料で染色して第2の被染色層7を形成する(第1図(c))。

かかる操作を繰返し、耐染色性絶縁層を介して更に他の被染色層を形成してもよい。

被染色層としては、赤、緑、青の三原色系の3種を用いることもあれば、シアン、緑、黄の補色系の3種を用いることもある。その際、例えば、第1のシアンの被染色層に、第2の黄の被染色層を一部重なるように形成して、その重

みの加工方法については後に耐染色性絶縁層7の説明と合せて述べる。

次いで平坦化層4上に本発明の染色可能な感光性組成物を塗布して被染色層5を構成するための感光性物質層を形成する(第1図(c))。

被染色層5を構成するための感光性物質層は、通常、0.1～2μとなるように設ける。

次いで、被染色層5を構成するための感光性物質層上に所定のパターンを有するマスク6を通して露光する(第1図(d))。

通常は高圧水銀燈等を光源として露光する。

次いで、前述したような現像液で現像して所定のパターンの被染色層5を構成する部分を形成し(第1図(e))、所定の分光特性を有する第1色目の前述したとき染料で公知の方法に従い染色して被染色層5を形成する。

次いで、耐染色性絶縁層7を形成するための感光性樹脂組成物を被覆する(第1図(f))。

この耐染色層としては耐染色性、基板及び染色層、無色透明性、塗布性が良好な感光性樹脂

なり部分で第3色目の緑色を得るようにしてもよい。

通常、最上部の被染色層上に、表面の平滑化、或いは染色層の保護のために表面層10を設ける。

表面層10としては、強度、透明性、中間層及び染色層との密着性及びボンディング・パッド部などの加工性が要求され、その要求を満たしたものならなんでもよいが、前述の感光性組成物を使用してもよい。

表面層10は通常0.1～2μの膜厚となるように設けさらに露光現像して所定のボンディング・パッドなどの加工を行なう(第1図(j))。

以上のようにして、本発明の^{組成物を用いて}カラーフィルターを得ることが出来るが、本発明の^{組成物}は被染色層の品質管理が容易であるため高い品質の固体撮像素子が安定生産出来るのである。液晶カラーディスプレイに応用した際も同様の効果があることはいうまでもない。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。

合成例1

メチルメタクリレート / 0.1 g、ヒドロキシシロエチルメタクリレート 2.1 g、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸 / 0.35 g をエタノール 300 ml に溶解し、窒素ガスで充分脱気を行う。

反応系を窒素雰囲気中に保つたまま 60℃ に加熱し、アゾビスイソプロチロニトリル 0.27 g を加え、60℃ で 8 時間反応させる。反応後、反応液をローヘキサン 400 ml 中に滴下し、ポリマーを析出させ、析出したポリマーを再びエタノール 100 ml に溶解し、600 ml の水に滴下して再沈し、真空乾燥機で乾燥した。

収量 / 1.97 g、収率 53.1%、固有粘度 $\eta_{sp}/c = 0.243$ (エタノール中 30℃、 $c = 0.2 g/dl$)

バブリングする。ついで窒素雰囲気中に保つたまま 60℃ に加熱し、アゾビスイソプロチロニトリル 0.35 g を加え 60℃ で 6 時間反応させる。反応終了後反応混合物を 450 ml のローヘキサンに滴下しポリマーを析出させ、析出したポリマーを別後 94 ml のアセトンに溶解し 300 ml のメタノール中に滴下して再沈し、別後減圧下に乾燥する。

収量 / 8.3 g (78%)、固有粘度 $\eta_{sp}/c = 0.35$ (THF 中 30℃、 $c = 0.2 g/dl$)

実施例1

合成例1のポリマー / 1.5 g、ジアゾニウムジフェニルアミンとホルムアルデヒドから得た平均重合度 6 のジアゾ樹脂 0.12 g をエチルセロソルブ / N-メチル2-ピロリドン = 8/2 (重量比) の混合溶媒 8.5 g に溶解して全体を 10 g とし 0.2 μ の「ミリポアフィルター」でろ過して感光液を得た。この感光液を 2 インチ 0.5 mm 厚テンパックス製ガラス基板上にスピニング法 (1000 rpm) で 1.2 μ の厚さ

合成例2

メチルメタクリレート / 3.38 g、ヒドロキシシロエチルメタクリレート 2.1 g、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸 3.46 g をエタノール 50 ml に溶解し、窒素ガスで充分脱気を行う。

反応系を窒素雰囲気中に保つたまま 60℃ に加熱し、アゾビスイソプロチロニトリル 0.27 g を加え、60℃ で 8 時間反応させる。反応後、反応液をローヘキサン 700 ml 中に滴下し、ポリマーを析出させ、析出したポリマーを再びエタノール 50 ml に溶解し、300 ml の水に滴下して再沈し、真空乾燥機で乾燥した。

収量 / 4.5 g、収率 76.6%、固有粘度 $\eta_{sp}/c = 0.16$ (エタノール中 30℃、 $c = 0.2 g/dl$)

合成例3

グリシジルメタクリレート / 6.0 g、シンナモイルオキシエチルメタクリレート 7.7 g を DJO キサン / 40 ml に溶解し、30 分窒素で

に塗布した。

感度、解像力、染色性、透明性、接着性についてそれぞれ以下に述べるような方法で評価を行った。

- (1) 感度 --- 縮小投影露光機 (キャノン製ステツパー FPA-141) を用いて露光後 45℃ で 1 分間の水現像を行った。それぞれの露光量において得られた膜厚をテンコール膜厚計 α-ステップで測定し感度曲線を作製し残膜率 80% を与える照射エネルギー量をもって感度とした。
- (2) 解像力 --- 解像力テスト用マスクを用い、縮小投影露光機 (キャノン製ステツパー FPA-141) を用いて、感度評価の場合と同じように露光現像後得られた像を光学顕微鏡 (×500) 観察し解像している最小のラインアンドスペースの巾をもつて解像力とした。
- (3) 透明性 --- ミカサ製マスクアライナー M-A-10 を用いて全面露光、現像後、日立製分光光度計 307 を用いて 380~780

nm の分光透過率を求めた。

- (4) 染色性 --- ミカサ特製マスクアライナーM A-10を用いて全面露光現像した基板を後に述べる染色条件で黄色又は青色に染色しリンス後、日立特製分光光度計307を用いて380~780 nm の分光透過率を求めた。

評価基準は次記の通りである。

○: T_{min} の透過率が10%以下のもの

×: T_{min} の透過率が10%以上のもの

- (5) 密着性 --- 粘着テープ(セロハンテープ)を指圧によりよく接着し、これを剥離することによりガラスとの接着性を評価した。

また、平坦化層の上面に実施例と同様に染色層を形成し上記と同様粘着テープで接着強度を評価した。

評価基準は次記の通りである。

○: 全く剥離しないもの

×: 一部でも剥離の見られるもの

実施例2

合成例2のポリマー1.5g、実施例1と同じ

実施例3

合成例3で合成した重合体1.4gに増感剤として3-ジベンゾイルメチレン-3-メチルナフトチアゾリン4.3mgを加え、シクロヘキサノンに溶解して全体を10gとし、0.2μmの"ミリポアフィルター"でろ過して感光液を得た。この感光液を、多数の光検知部とこれを駆動する駆動回路とからなる固体撮像素子の基板上に0.2~2.0μm程度の厚さになるようにスピンコーティング塗布して平坦化層を形成した。

塗布した平坦化層は黄色味を帯びていた。この平坦化層を形成する樹脂層にボンディングパット等の所定のパターンを有するマスクを通して高圧水銀燈が装備されたマスクアライナーM A-10(ミカサ特製)を用い340mJ/cm²のエネルギー量で露光した後20℃のメチルエチルケトン/イソプロパノール=7/1(重量比)で1分間現像した。

得られたボンディングパット部などの加工がなされた平坦化層は黄色味が消え透明な層であ

シアゾ樹脂0.12gをエチルセロソルブ/N-メチル-γ-ピロリドン=5/2(重量比)の混合溶媒8.5gに溶解して全体を10gとし、0.2μmの"ミリポアフィルター"でろ過して感光液を得た。この感光液を2インチφ0.5mm厚テンパックス製ガラス基板上にスピンコーティング法(1000rpm)で1.2μmの厚さに塗布した。

次いで、縮小投影露光機(キャノン製ステッパーFPA-141)を用いて露光後、20℃のエチルセロソルブで1分間現像した。

感度、解像力、染色性、透明性、接着性について実施例1と同様の方法で評価した。

項目 例	感度	解像力	透明性	染色性	密着性
実施例1	144mJ/cm ²	4.5~5.0μm	全領域 T>98%	○	○
実施例2	72mJ/cm ²	3.0μm	全領域 T>98%	○	○

つた。

次いで、この平坦化層上に実施例1と同様に作成した感光性組成物を膜厚が1μmとなるようにスピンコーティングにより塗布して、被染色層を形成する感光性物質層を形成した。

この被染色層を形成する感光性物質層に所定のパターンを有するマスクを通して前記と同じ装置を用い340mJ/cm²のエネルギー量で露光した後、45℃の水で1分間現像した。次いで、60℃で1分ポストベークを行った。

酢酸でpH3.5に調整したダイアクリルイエロー30-N(三菱化成工業特製)(ダイアクリルは三菱化成工業特製の商品名)の0.2%水溶液中に60℃、5分間浸漬し染色処理して被染色層を形成した。

次いで平坦化層と同じ組成の感光性組成物を膜厚が0.5μmとなるようにスピンコーティング塗布し、平坦化層の場合と同様に露光、現像して透明でかつボンディング・パット部などの加

工がなされた耐染色性絶縁層を形成した。

次いで、この耐染色性絶縁層上に前述と同様にして染色可能な感光性物質層を形成し、前述と同様に露光現像した後、酢酸で pH を 3.5 に調整したダイアクリルブリリアントブルー H2R-N（三菱化成工業物製）の約 0.1% 水溶液で 60℃、5 分間染色処理して被染色層を形成した。

次いで、表面層として平坦化層と同じ感光性組成物を膜厚 0.5 μm となるようにスピンコーティングにより塗布して前記と同様の条件にて露光、現像してボンディング・パッド部等の加工のなされた透明な表面層を形成しカラーフィルターが直付された固体カラー撮像素子を得た。

〔発明の効果〕

本発明の組成物は感光性を有し、しかも染色性に優れているものであり、例えば固体撮像素子等に搭載する有機カラーフィルターの染色層等として好適に用いることができる。

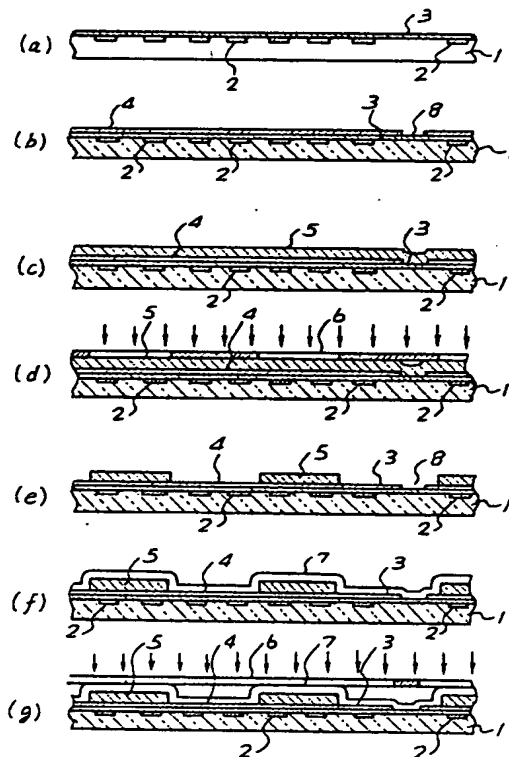
※ 図面の簡単な説明

第1図(a)～(j)は直付型カラーフィルターの製造工程の一例を示す説明図である。

図中1はシリコンウエハー、2は光検知部、3は保護膜、4は平坦化層、5は被染色層、6はマスク、7は耐染色性絶縁層、8はボンディング・パッド、9は被染色層、10は表面層をそれぞれ示す。

出 願 人 三菱化成工業株式会社
代 理 人 弁理士 長谷川 一
(ほか1名)

第1図 (その1)



第1図 (その2)

